

РАЗМЕР КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2019 г. Ю. Д. Гамбург*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 14.09.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Предложена новая трактовка критического зародыша, основанная на кинетическом анализе нуклеации. Под критическим размером подразумевается такой, при котором поток перехода к следующему классу размеров является наименьшим. Установлена связь критического размера с перенапряжением и с величиной равновесного заполнения поверхности адатомами, либо с величинами удельной поверхностной энергии и энергии адгезии.

Ключевые слова: электрокристаллизация, кристаллические зародыши, кластеры, перенапряжение

DOI: 10.1134/S0424857019050062

ВВЕДЕНИЕ

Размер кристаллических зародышей, образующихся при электрохимической кристаллизации, зависит, как известно [1, 2], прежде всего от перенапряжения η и удельной поверхностной энергии кристалла σ . Объем сферического критического жидкого зародыша, лежащего на абсолютно несмачиваемой поверхности электрода, то есть в отсутствие взаимодействия материалов субстрата и капли, равен

$$V_c^{\text{hom}} = (32\pi/3)\sigma^3 V_m^3 / (zF\eta)^3, \quad (1)$$

где V_m – мольный объем, zF – количество электричества, переносимое при образовании моля металла. Эта формула непосредственно следует из формулы (10.6.7), приведенной в учебнике [3].

Физическое взаимодействие материалов зародыша и субстрата друг с другом и с электролитом учитывается путем введения понятия краевого угла (угла смачивания) α , причем объем гетерогенно образованного кластера в виде сферического сегмента равен

$$V_c^{\text{het}} = V_c^{\text{hom}} (0.5 - 0.75 \cos \alpha + 0.25 \cos^3 \alpha) = V_c^{\text{hom}} \Phi, \quad (2)$$

где всегда $\Phi \leq 1$. В линейном приближении этому соответствует зависимость

$$\Phi \approx 0.5(1 - \cos \alpha), \quad (3)$$

которая получается из (2) заменой $0.25 \cos^3 \alpha$ на $0.25 \cos \alpha$.

Угол смачивания непосредственно связан с величиной σ , а также с энергией адгезии металла зародыша к основе σ_s , а именно $\sigma_s = \sigma(1 + \cos \alpha)$. Комбинируя это выражение с (3), получаем

$$\Phi \approx 1 - \sigma_s / 2\sigma. \quad (4)$$

Формула (4) для кластера в виде сферического сегмента является, как мы видим, приближенной. Однако, как строго показано в [2], для твердых цилиндрических зародышей, находящихся на инородном субстрате, она является точной; при этом правда, возникает дополнительный численный коэффициент, в результате чего вместо множителя $(32\pi/3)$ появляется число $2K$ того же порядка, зависящее от типа кристаллографической грани, которая граничит с субстратом.

Итак, объем гетерогенно образованного трехмерного критического зародыша равен, как это следует из (1), (2) и (4),

$$V_c^{\text{het}} = K\sigma^2(2\sigma - \sigma_s)v^3 / (ze\eta)^3, \quad (5)$$

(в последнем выражении мы перешли от мольных единиц к атомным: v это объем, приходящийся на один атом, e – заряд электрона). Теперь, поделив обе части (5) на v , получаем выражение для количества атомов g в критическом зародыше:

$$g = Kv^2\sigma^2(2\sigma - \sigma_s) / (ze\eta)^3, \quad (6)$$

причем, например, для зародыша, контактирующего с субстратом гранью (111), $K = 8\sqrt{3}$. Если пренебречь кристаллографическими особенно-

стями, то для цилиндрического зародыша $K = 4\pi$, что мало отличается от $8\sqrt{3}$. Далее мы можем для удобства дальнейших расчетов перейти от объема v к площади поверхности соприкосновения одного атома зародыша с основой s (для плотноупакованной структуры, лежащей на поверхности плотноупакованной гранью, $s \approx 1.09v^{2/3}$, т.е. $v^2 \approx \approx 0.77s^3$), и тогда с точностью до единицы в коэффициенте

$$g = 20s^3\sigma^3 \Phi / (ze\eta)^3 = 10s^3\sigma^2 (2\sigma - \sigma_s) / (ze\eta)^3. \quad (7)$$

Из (7) следует, что при возрастании перенапряжения величина g монотонно и быстро уменьшается, и при некотором $\eta = \eta^*$ становится равной единице. Этот момент имеет важное значение для электроосаждения металлов, так как при более высоких перенапряжениях кристаллизация идет фактически без образования зародышей: всякий вновь образованный атом металла становится зародышем. При более высоких величинах η уравнение (7), как и (1), (2), теряет физический смысл. Приравнявая в (7) величину g единице, получаем в случае $\Phi = 1$ соответствующее перенапряжение η^*

$$\eta^* \approx 2.7s\sigma / (ze) \quad (8)$$

(при $\Phi = 0.5$ коэффициент снижается с 2.7 до 2.15, что указывает на роль σ_s).

При двумерной нуклеации, которая имеет место в случае достаточно высокой энергии адгезии зародыша к субстрату, вместо (8) для η^* получается сходное выражение:

$$\eta^* \approx s(3\sigma - \sigma_s) / (ze), \quad (9)$$

где коэффициенты при σ и σ_s (как и сами эти величины) несколько зависят от кристаллографических факторов [1].

Это выражение следует признать лучше соответствующим физическому смыслу, так как кластеры уже из 2–3 частиц всегда являются двумерными, что делает естественным переход к одной частице. Уравнение (9) обладает и тем преимуществом, что в нем в явном виде участвует величина энергии адгезии частицы к поверхности σ_s .

Тем не менее, приведенные уравнения плохо согласуются с экспериментальными данными. Например, для зародыша серебра на хорошо смачиваемой основе (9) дает сильно завышенную величину $\eta^* \approx 1$ В. Поэтому следует искать другие методы определения критического размера зародышевого кластера.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

В наших работах [4, 5] было установлено, что при стохастическом процессе разряда ионов на поверхности электрода с образованием адатомов,

стационарную скорость J образования кластеров из g адатомов (g -кластеров) можно выразить как

$$\ln J = g \ln \theta_0 + \ln(g!) + [(g + \alpha)zF\eta/RT] + C, \quad (10)$$

где θ_0 – равновесная степень заполнения поверхности адатомами, а остальные обозначения стандартны. При этом J определяется как общее количество частиц, присоединяемых в единицу времени ко всем n -кластерам, находящимся на единице поверхности. В [4] отмечалось, что с помощью соотношения, которое следует из (10), а именно

$$d \ln J / d\eta = (g + \alpha)zF\eta/RT, \quad (11)$$

можно по экспериментальным измерениям скорости нуклеации (при нескольких близких потенциалах) определить величину g для критического зародыша, т.е. g^* (в данном интервале потенциалов), а если эти измерения выполнить при нескольких более существенно различающихся потенциалах, то получить и другую информацию.

Формула (11) полностью совпадает с выражением, которое из совершенно других соображений выводится в атомистической теории нуклеации [1].

Но в [4, 5] не было приведено никаких объяснений, почему именно g^* , а не какая-либо иная величина g соответствует критическому зародышу. Было отмечено только, что именно такие кластеры по какой-то причине оказываются способными к преимущественному дальнейшему росту. Следует подчеркнуть, что при выводе приведенных формул не использовались никакие понятия и соображения, относящиеся к энергетике нуклеации, удельной поверхностной энергии, равновесной и неравновесной функциям распределения кластеров по размерам, и т.д.

Здесь необходимо обратить внимание на то, что существование критической величины g^* в данной концепции вызвано очень простой причиной. Для того, чтобы это стало очевидным, продифференцируем выражение (11) по g при постоянном перенапряжении. Такое дифференцирование, если воспользоваться тем, что $d \ln(g!) / dg \approx \ln g$, дает

$$d \ln J / dg = \ln \theta_0 + \ln g + zF\eta/RT, \quad (12)$$

а поскольку $\theta_0 \ll 1$, т.е. $\ln \theta_0 \ll 0$, то при некотором $g = g^*$ данная производная проходит через нуль: $\ln g^* + zF\eta/RT + \ln \theta_0 = 0$, или

$$g^* = (1/\theta_0) \exp(-zF\eta/RT). \quad (13)$$

(катодное перенапряжение везде принято положительным).

При данной величине g величина потока J проходит через минимум. Следовательно, именно переход от g^* -кластера к $(g + 1)$ -кластеру является лимитирующим, т.е. определяет скорость всего дальнейшего процесса роста (которая в стацио-

нарном состоянии равна скорости этого перехода). Это фактически совпадает с определением критического зародыша: именно начиная с этого размера начинается устойчивый рост, скорость которого может быть (в принципе) выше скорости указанного перехода.

Сопоставление формулы (13) с имеющимися немногочисленными экспериментальными данными о размере критических зародышей показывает следующее. В [6], например, показано (независимым методом), что для критического зародыша серебра на подложке из стеклоглелера при перенапряжении 25 мВ $g = 4$. Поскольку в этом случае $(-zF\eta/RT) \approx 1$, то $\theta_0 \approx 0.09$, что является вполне правдоподобной величиной. К сожалению, приводимые в [6] данные не позволяют определить истинную величину θ_0 , поэтому такое сопоставление не вполне корректно.

Итак, формула (16) определяет размер критического зародыша, соответствующего заданному перенапряжению. Она позволяет также найти величину того достаточно большого перенапряжения η^* , при котором критический зародыш будет состоять из одного атома: $(1/\theta_0)\exp(-zF\eta^*/RT) = 1$, откуда

$$\eta^* = -(RT/zF) \ln \theta_0 = -(k_B T/ze) \ln \theta_0. \quad (14)$$

Для условий [6] эта формула дает перенапряжение 0.1 В , что соответствует данным указанной работы.

При развитии здесь подходе искомое перенапряжение зависит только от величины равновесного заполнения θ_0 , а не от удельных энергий σ и σ_s , как в уравнении (9). Указанные величины, однако, связаны между собой уравнением изотермы адсорбции адатомов выделяемого металла на поверхности: $\theta_0 = f(\sigma, \sigma_s)$. При этом качественно очевидно, что чем больше энергия адгезии σ_s , тем выше θ_0 . Поэтому, согласно уравнению (14), при увеличении энергии адгезии уменьшается η^* . То же самое следует и из “классического” уравнения (9).

Форма уравнения $\theta_0 = f(\sigma, \sigma_s)$ неизвестна. Если постулировать, что

$$\ln \theta_0 = s(3\sigma - \sigma_s)/k_B T, \quad (15)$$

то (14) принимает вид, совпадающий с (9); при этом формула (15) позволяет записать уравнение для числа атомов g^* в критическом зародыше, находящемся на подложке, в очень наглядном виде

$$k_B T \ln g^* \approx -ze\eta + s(3\sigma - \sigma_s), \quad (16)$$

который, однако, представляется неполным и дает сильно завышенную величину g^* . По нашему мнению, здесь требуют уточнения коэффициенты. Перенапряжение также следует исправить на

некоторую величину, т.е. полное уравнение должно иметь вид

$$k_B T \ln g^* \approx -ze(\eta + \Delta\eta) + s(A\sigma - B\sigma_s), \quad (17)$$

где параметры $\Delta\eta$, A и B неизвестны. Поэтому форма (13) является предпочтительной.

НАХОЖДЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ

Величину θ_0 для подстановки в (13) можно определить экспериментально, например, с помощью контроля потенциала электрода после включения постоянного тока. Действительно, после включения катодного тока поверхностная концентрация адатомов (вплоть до момента начала нуклеации) увеличивается согласно

$$C_s = C_s^0 + it/zF, \quad (18)$$

причем величина плотности тока i связана с величиной текущего перенапряжения $\eta(t)$ по уравнению Батлера–Фольмера как

$$i(t) = i_c(t) + i_a(t) = i_0 \left\{ \exp(\alpha zF\eta(t)/RT) - (C_s/C_s^0) \exp[-(1-\alpha)zF\eta(t)/RT] \right\} \quad (19)$$

(катодный ток мы приняли положительным, как и перенапряжение). С учетом (17) это уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} (it/C_s^0 F) \exp[-(1-\alpha)zF\eta/RT] = \\ = -i/i_0 + \exp(\alpha zF\eta/RT) - \\ - \exp[-(1-\alpha)zF\eta/RT], \end{aligned} \quad (20)$$

что позволяет, используя достаточный массив экспериментально найденных величин η при соответствующих t и нескольких различных плотностях тока численно определить параметры электрохимического процесса величин i_0 , C_s^0 и α .

Если применяемая при таких измерениях плотность тока существенно ниже плотности тока обмена, уравнение (20) можно линеаризовать, что сильно упрощает анализ получаемых данных.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что уравнение (20) соблюдается только при накоплении адатомов на поверхности вплоть до начала роста кластеров. В этот момент данная зависимость начинает искажаться, что дает дополнительную информацию о концентрации адатомов на поверхности в данный момент, а также о длительности процесса накопления адатомов на поверхности.

Величина C_s^0 непосредственно связана с равновесным заполнением θ_0 . Для вычисления последнего нужно только знать полное количество мест для посадки адатомов на единице площади

поверхности N : тогда равновесное заполнение определится как

$$\theta_0 = C_s^0 N_A / N \quad (N_A - \text{число Авогадро}). \quad (21)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита концепция, связывающая число атомов в критическом зародыше g с минимальным значением потока $g \rightarrow g + 1$, т.е. с лимитирующей стадией процесса роста кластера. При этом число g зависит как от перенапряжения, так и от равновесной степени заполнения поверхности электрода адатомами осаждаемого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milchev, A., *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*. Kluwer Academic Publishing, 2002.
2. Gamburg, Yu.D. and Zangari, G., *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer, 2011 [Гамбург, Ю.Д., Зангари, Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов*. М., Бином, 2015.]
3. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*, М., Химия, Колос С, 2008.
4. Гамбург, Ю.Д. Кинетическая модель электрохимической нуклеации. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. [Gamburg, Yu.D., Kinetic Model of Electrochemical Nucleation, *Russ. J. of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, p. 1397.]
5. Gamburg, Yu.D., Some novel efforts to describe the nucleation and growth at electrocrystallization, *J. of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 17, pp. 353–359.
6. Milchev, A., Vassileva, E., and Kertov, V., Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon electrode, *J. of Electroanal. Chem.*, 1980, vol. 107, pp. 323–345.